

燃焼合成した β -SiAlON 粉末のホットプレス焼結

－ 焼結助剤がおよぼす機械的性質への影響－

機械・材料技術部 材料加工チーム 横 内 正 洋
機械・材料技術部 材料物性チーム 小 野 洋 介
(株) イスマンジェイ 清 水 幸 喜

燃焼合成した β -SiAlON 粉末を用いてホットプレス法による焼結を試みた。焼結助剤として Y_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 を添加しホットプレス焼結体の機械的性質（室温での4点曲げ強度、ビッカース硬さ、破壊靱性）への影響を調べた。いずれの焼結助剤を用いた場合でもホットプレス後の焼結体密度は、ほぼ理論密度に達していた。曲げ強度は Y_2O_3 を 5wt% 添加した試料が最も高くなり 700MPa を示した。ビッカース硬さは ZrO_2 を 2.5wt% 添加したときが最も高くなり 15.8GPa を示した。破壊靱性は MgO および Y_2O_3 を 5wt% 添加した試料が最も高くなり $3.8MPa \cdot m^{1/2}$ を示した。以上のことから、 Y_2O_3 を焼結助剤に用いることで機械的性質の優れた SiAlON 焼結体をホットプレス焼結できることが明らかになった。

キーワード：SiAlON，燃焼合成，セラミックス，ホットプレス，焼結，焼結助剤

1 はじめに

サイアロン(SiAlON)セラミックスは、窒化珪素(Si_3N_4)と並んで、耐熱強度、硬さ、破壊靱性に優れているため構造用材料として注目されている。その用途としては、高温用のセラミックガスタービン、エンジン材料、高温ベアリング等の耐熱材料や、切削工具、摺動部品等の耐摩耗材料が知られている^{1),2)}。

β -SiAlON($Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ 、 $z=0\sim4.2$)は β - Si_3N_4 に Al と O が置換固溶した構造を有している。一般的な β -SiAlON の製造法としては、原料に Si_3N_4 粉末と Al_2O_3 粉末、 AlN 粉末などを用い焼結時に Si_3N_4 中に Al と O を固溶させる方法が知られている^{3)~8)}。この方法では、原料粉末として比較的高価な高純度かつ微細な粉末が必要なため、結果として焼結体のコストも高くなる。このため、応用部品は高い製造コストでも十分に採算が合う特殊な用途に限られている。SiAlON の優れた機械的性質を最大限に利用するためには原料コストを低減させる必要がある。

低コストで SiAlON を作製する方法の1つに燃焼合成法^{9)~11)}がある。これは、窒素雰囲気中のチャンバ内で金属 Si と Al を直接反応させる手法で、反応時の反応熱を利用して SiAlON 粉末を合成するものである。反応温度や窒素分圧などの反応条件を最適化することで高純度の SiAlON 粉末を得ることができ、主原料の Si と Al の純度は 98%程度で十分であるためコスト低減に極めて有効である。しかしながら、燃焼合成法で作製した SiAlON 粉末の焼結およびその評価に関する

報告はあまり見られない。比較的安価な燃焼合成 SiAlON 粉末を出発原料とした焼結体の特性を調べ、焼結方法を確立することが求められている。

表1 燃焼合成 β -SiAlON 粉末の諸特性

Phase	Chemical Composition (wt%)				Average particle size (μm)
	Si	Al	O	N	
Si_5AlON_7	46.9	10.3	7.1	33.0	0.54

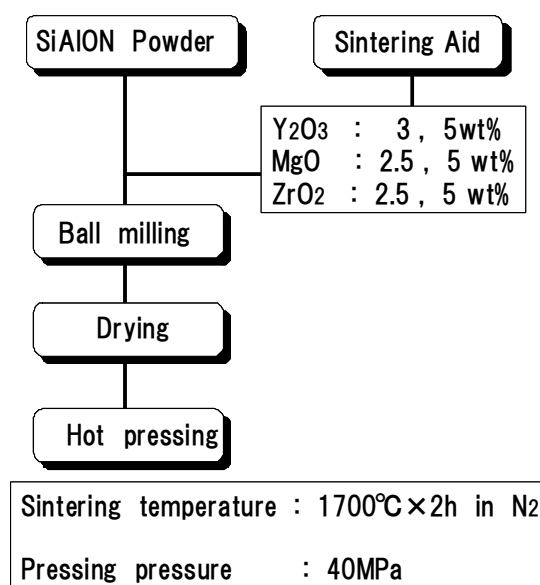


図1 ホットプレス焼結手順

そこで、本研究では燃焼合成法で作製した β -SiAlON 粉末をホットプレス法で焼結するための諸条件を求めることをねらいとした。ホットプレス法は緻密な焼結体を得るための方策として極めて確実かつ簡易な方法であり、焼結体の評価を短期間で行うには有効である。焼結助剤を Y_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 とし、それぞれの機械的性質へ与える影響について調べることで、最適な焼結助剤の選定を行うことを目的とした。

2 実験方法

2. 1 燃焼合成 SiAlON 粉末のホットプレス焼結

本実験に用いた燃焼合成 β -SiAlON 粉末は (株) イスマンジェイ製のメラミックス(S1・NF)で $Z=1$ の Si_5AlON_7 である。表 1 に元素分析結果と平均粒径を示す。焼結助剤には日本イットリウム (株) 製の Y_2O_3 (平均粒径 $1.6\mu m$)、和光純薬工業 (株) 製の MgO (平均粒径 $0.2\mu m$)、第一稀元素化学工業 (株) 製の ZrO_2 (平均粒径 $0.5\mu m$) を用いた。

図 1 に燃焼合成 β -SiAlON 粉末のホットプレス焼結手順を示す。燃焼合成 β -SiAlON 粉末に対し、焼結助剤の Y_2O_3 は 3wt% および 5wt% 添加し、 MgO と ZrO_2 は

2.5wt% および 5wt% 添加した。SiAlON 粉末と焼結助剤との混合はナイロン製のボットと鉄芯入りナイロンボールを用いた湿式のボールミルで 12h 混合した。分散媒にはプロパノールを用いた。ボールミル混合処理終了後、直ちに乾燥させてホットプレス焼結用粉末を得た。次に焼結用粉末を離型剤 (h -BN) を塗布したカーボンダイスに封入し、 $50\times 50\times 6mm$ の形状にホットプレス焼結した。ホットプレス条件は 0.1MPa の窒素雰囲気中で $1700^\circ C\times 2h$ 、圧力 40MPa である。この条件は予備実験結果から、十分に緻密化が進む条件を選定している。

2. 2 機械的性質の評価

得られた焼結体は JIS R1601 に規定されている曲げ試験片形状に加工し、室温での 4 点曲げ試験を行った。硬さは JIS R1610 のビッカース硬さ試験法で加重を 98.07N で行った。破壊靱性は JIS R1607 の IF 法によって評価した。密度はアルキメデス法によって測定した。

2. 3 構成相の同定および微構造の観察

$CuK\alpha$ 線を用いた X 線回折によって構成相の同定を行った。微構造の観察には SEM を用いた。

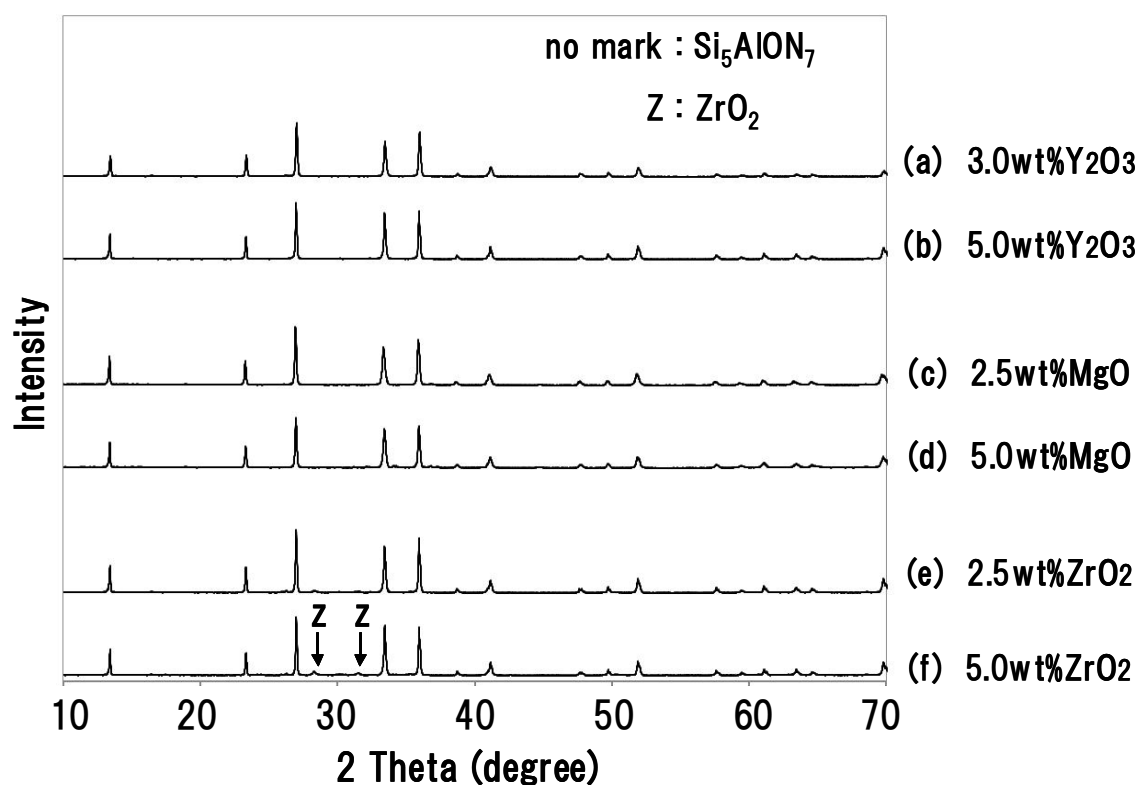


図 2 ホットプレス焼結体の X 線回折パターン

表 2 ホットプレス焼結体の機械的性質

Sintering Aid	Density (g/cm ³)	Relative Density(%)	Bending Strength※ (MPa)	Vickers Hardness (GPa)	Fracture Toughness (MPa・m ^{1/2})
3wt% Y ₂ O ₃	3.18	99.93	590 (n=9)	14.7	3.6
5wt% Y ₂ O ₃	3.20	99.90	700 (n=11)	14.1	3.8
2.5wt% MgO	3.14	99.35	570 (n=8)	15.2	3.2
5wt% MgO	3.15	99.35	420 (n=9)	15.1	3.8
2.5wt% ZrO ₂	3.19	100.00	490 (n=10)	15.8	3.0
5wt% ZrO ₂	3.22	100.00	420 (n=8)	15.7	3.1

※ 4-point Bending Strength at Room Temperature

3 実験結果

図 2 に異なる焼結助剤を用いたホットプレス焼結体の X 線回折パターンを示す。Y₂O₃ および MgO を添加した試料は β -SiAlON 以外のピークは見られなかった。ZrO₂ を 5wt% 添加した試料には β -SiAlON の他に ZrO₂ のピークをごくわずかに確認できた。

表 2 にホットプレス焼結体の機械的性質を示す。

密度はいずれの助剤を用いた試料に関しても相対密度で 99.3% 以上を示しており、ほぼ理論密度まで到達していた。助剤の種類や添加量によって若干の違いが見られ、助剤添加量を増やすと密度が高くなった。

曲げ強度は Y₂O₃ を 5wt% 添加したときが最大を示し 700MPa を示した。また、Y₂O₃ を助剤に用いた試料では添加量の増加に伴い曲げ強度の向上が見られたが、MgO と ZrO₂ を助剤に用いた試料では添加量の増加に伴い曲げ強度は低下した。

ビッカース硬さは ZrO₂ を 2.5wt% 添加したときが最大となり 15.8GPa を示した。助剤の種類にかかわらず、助剤添加量の増加にともない硬さがごくわずか低下する傾向が見られた。

破壊靱性は MgO および Y₂O₃ を 5wt% 添加した試料が 3.8MPa・m^{1/2} を示した。助剤添加量の増加にともない破壊靱性値が高くなる傾向を示した。特に MgO を添加した試料では約 18% 向上した。

図 3 に焼結体破面の SEM 観察像を示す。Y₂O₃ を助剤に用いた試料では他の試料に比べ破面の凹凸が大きく、結晶粒界および結晶粒内で破壊が生じている様子を観察できる。また、結晶粒径も他の助剤を添加した試料に比べ小さく 1~3 μ m 程度である。これに対し MgO および ZrO₂ を助剤に用いた試料では破面の凹凸は小さく、主に粒内破壊

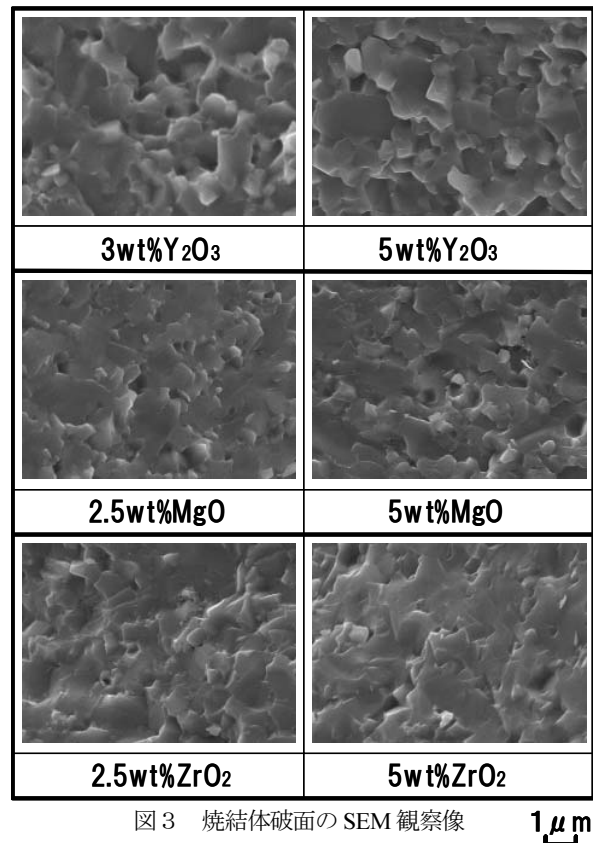


図 3 焼結体破面の SEM 観察像

1 μ m

が生じている様子が観察できる。以上のことから Y₂O₃ を 5wt% 添加した試料の曲げ強度が最大を示したのは、結晶粒の大きさが小さく、破壊形態が粒内だけでなく粒界にも及んだためであると考えられる。

4 まとめ

燃焼合成法で作製した β -SiAlON 粉末をホットプレス法で焼結するための諸条件を求めるため、焼結助剤を Y₂O₃、MgO、ZrO₂ とし、それぞれの機械的性質へ与

える影響について調べた。

今回の実験ではホットプレス焼結によって、焼結助剤の種類に関係なくすべての試料がほぼ理論密度まで到達していた。曲げ強度は Y_2O_3 を 5wt% 添加した試料が 700MPa を示し、ビッカース硬さは ZrO_2 を 2.5wt% 添加したときに 15.8GPa を示した。破壊靱性は MgO および Y_2O_3 を 5wt% 添加した試料が $3.8\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を示した。以上の結果から、 Y_2O_3 を焼結助剤に 5wt% 添加することで曲げ強度および破壊靱性が高い値を示したことから、ホットプレス法での焼結助剤として Y_2O_3 が有効であることが明らかになった。

今回の実験では焼結助剤の選定をねらいとしているため、十分に緻密化するホットプレス焼結を行った。今後の課題としては、焼結プロセスの低コスト化および量産化に極めて有効な常圧焼結での試みを行う必要がある。

文 献

- 1) 岡野弘 ; セラミックス, 18 [1] 33-37(1983).
- 2) 三友護, 多嶋容 ; 日本セラミックス協会学術論文誌, 99 [10] 1014-25(1991).
- 3) K.H.Jack ; *J. Mater. Sci.*, 11, 1135-58(1976).
- 4) H.C.Yeh, W.A.Sanders, and J.L.F.Luttner ; *J. Am. Ceram. Soc.*, 56 [2] 189-93(1977).
- 5) M.Kuwabara, M.Benn, and F.L.Riley ; *J. Mater. Sci.*, 15 1407-16(1980).
- 6) M.N.Rahaman, F.L.Riley, and R.J.Brook ; *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 [11-12] 648-53(1980).
- 7) M.H.Lewis, B.D.Powell, P.Drew, R.J.Lumby, B.North, and A.J.Taylor ; *J. Mater. Sci.*, 12, 61-74(1981).
- 8) S-L.Hwang, I-W.Chen ; *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [1] 165-171(1994).
- 9) J.Zeng, Y.Miyamoto, and O.Yamada ; *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [12] 3700-02(1990).
- 10) J.Lis, S.Majorowski, J.A.Puszynski, and V.Hlavacek ; *Ceram. Bull.*, 70 [10] 1658-64(1991).
- 11) J.Piekarczyk, J.Lis, and J.Bialoskorski ; *Key Engineering Materials*, 89-91, 541-45(1994).

Hot Pressing of Combustion Synthesized β - SiAlON Powders — Effect of Sintering Aid on the Mechanical Properties —

Masahiro YOKOUCHI, Yousuke ONO, and Kouki SHIMIZU

The combustion-synthesized of β -SiAlON powders were sintered by hot press. The effect of sintering aid (Y_2O_3 , MgO, ZrO_2) on the mechanical properties (4-point bending strength at room temperature, Vickers hardness, fracture toughness) has been studied in detail. Any sintered bodies which were added such as sintering aides, were fully densified by hot pressing. The sintered body added 5wt% Y_2O_3 had a 4-point bending strength of 700MPa. The sintered body added 2.5wt% ZrO_2 had a Vickers hardness of 15.8GPa. The sintered bodies added 5wt% MgO and 5wt% Y_2O_3 had a fracture toughness of $3.8\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. The results of these mechanical properties suggest that the most effective additive was Y_2O_3 for using hot pressing method.